

9.05.01/743288 (0500)
89
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED
MAY 16 2001
TECH CENTER 1600/2900

Applicant's or agent's file reference ST 98020	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/01636	International filing date (day/month/year) 07 July 1999 (07.07.99)	Priority date (day/month/year) 10 July 1998 (10.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 323/52		
Applicant AVENTIS ANIMAL NUTRITION S.A.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 January 2000 (25.01.00)	Date of completion of this report 23 November 2000 (23.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/01636

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-11, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-16, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/01636

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5, 11-16	YES
	Claims	6-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

- D1: EP-A-0 143 100 (MONSANTO CO) 29 May 1985 (1985-05-29)
- D2: WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 July 1997 (1997-07-03)
- D3: US-A-3 175 000 (J.W. GIELKENS ET AL) 23 March 1965 (1965-03-23) cited in the application
- D4: EP-A-0 330 527 (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL) 30 August 1989 (1989-08-30) cited in the application.

1. Claims 6-10

- 1.1 Claims 6-10 define a method for salting out the salts contained in the organic solution obtained after ammonia neutralization and decantation steps, characterized in that the salting out process uses a sufficient amount of organic solvent substantially immiscible with water to extract nearly all the HMTBA present.

Document D2 discloses a method for purifying HMTBA after the decantation of the hydrolysate and the liquid/liquid extraction of HMTBA by adding a solvent substantially immiscible with water such as

methyl tertibutyl ether or methyl isobutyl ketone (see Example 2, page 38, solvent/hydrolysate weight ratio = 0.6). This method only differs from the one claimed in Claim 6 by virtue of the neutralization step prior to decantation which is present in the method of the present invention and absent from the method of D2. The same results are obtained.

- 1.2 The technical problem which the present invention aims to solve could be considered to be that of obtaining an alternative method to that of D2 for salting out the salts from an organic phase (as defined in Claim 6).

The solution being the neutralization of the hydrolysate prior to decantation.

- 1.3 However, a person skilled in the art is well aware that hydrolysate neutralization is only required when an excess of sulphuric acid is used and this, therefore, is not an essential element for the purification of HMTBA.
- Moreover, this neutralization is carried out in the method of D1 in which, after neutralization, the hydrolysate is brought into direct contact with the same type of organic solvent as the one used in the method of D2 and in the present method, in order to extract HMTBA. This document proves that neutralizing the hydrolysate beforehand is not detrimental to HMTBA extraction. This technique is one of the possibilities which a person skilled in the art could have chosen with the aim of obtaining an alternative method and without having to exercise an inventive step.

- 1.4 For this reason, the subject matter of Claim 6

cannot be considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)). The same applies to the subject matter of **Claims 7-10** since they do not introduce any new element in relation to D2.

2. Claims 1-5, 11-13

2.1 The present application relates to a method for extracting 2-hydroxy-4-methylthiobutyric acid (HMTBA) from the aqueous solution obtained after ammonia neutralization of the sulphuric hydrolysate of 2-hydroxy-4-methylthiobutyronitrile (HMTBN) and decantation, characterized in that the extraction step of this solution uses a sufficient amount of organic solvent substantially immiscible with water to extract nearly all the HMTBA present.

2.2 The method according to Claim 1 is not disclosed in the prior art. When crude hydrolysate is separated in two phases, the aqueous phase is either disregarded or treated differently:

In D2, which is the closest prior art, the aqueous phase undergoes cold recrystallization in order to recover the NH_4SO_4 crystals, whereas in D4, said aqueous phase is concentrated using evaporation and the NH_4SO_4 precipitate is filtered and/or centrifuged.

Therefore, the subject matter of Claims 1-5 appears to be novel (PCT Article 33(2)). Therefore, Claim 11 and dependent Claims 12-16, which combine the method of Claim 1 with a method for salting out the salts from the organic phase also appear to be novel.

Therefore, the technical problem in relation to D2 is that of obtaining an alternative method for

treating the aqueous phase after the decantation of the hydrolysate and the recovery of high purity NH_4SO_4 crystals. This problem is solved by treating the aqueous phase with a solvent substantially insoluble in water and by extracting the aqueous phase from its HMTBA residual.

The use of an organic solvent to extract the aqueous phase in order to recover high purity NH_4SO_4 crystals is not disclosed or suggested in the prior art. This treatment leads to the recovery of NH_4SO_4 crystals that are free of such organic pollutants and that can consequently be reused immediately (see the application, page 5, second §).

The subject matter of Claims 1, 11 and the dependent Claims, as well as Claims 14-16 which use said crystals obtained using the method of the invention meets the requirements of PCT Article 33(3).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/01636

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The applicant's attention is drawn to the fact that the present Authority considers the use of expressions such as "like", "preferably" or "such as" to have no limiting effect on the scope of the claims.
2. It is noted that in Claims 14-16, the NH_4SO_4 crystals are defined in terms of the production method, contrary to the EPC Guidelines and case-law.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. There is an inconsistency between the text of Claims 1 and 6 (neutralization using NH_3) and that of the description (neutralization using NH_4OH , page 3, line 5). This inconsistency creates ambiguity as to the exact scope of the claim, contrary to the requirements of PCT Article 6.
2. The expression "with a low molecular weight" used in Claims 3 and 8 is too vague and prevents the scope of protection sought in said claims from being accurately determined, contrary to the requirements of PCT Article 6.
3. In Claim 5, it is not clear whether the ratio being referred to is a weight ratio or a mole ratio; consequently said claim unclear (PCT Article 6).
4. Claim 10 is also particularly unclear since the amount of solvent referred to is defined in relation to the aqueous phase, whereas in the description (page 4, third paragraph) the amount of solvent is given in relation to the organic phase (PCT Article 6).

PCT

RECEIVING OFFICE REQUEST FORM
ST-98/020 (4) pages
REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) ST 98020

Box No. I TITLE OF INVENTION

METHOD FOR SEPARATING HDROXYMETHYLTHIOBUTYRIC ACID

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A.
42 Avenue Aristide Briand
FR - 92160 ANTONY

☐ This person is also inventor.

Telephone No.
01 46 74 70 00

Facsimile No.
01 40 96 96 96

Teleprinter No.
392 930 F

State (that is, country) of nationality:
FRANCE

State (that is, country) of residence:
FRANCE

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

CARENCOTTE Frédéric
14 rue Luois Aragon
FR - 69330 MEYZIEU

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
FRANCE

State (that is, country) of residence:
FRANCE

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent ☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

LE PENNEC Magali
RHONE-POULENC RORER S.A.
Direction Brevets
20 Avenue Raymond Aron
FR - 92165 ANTONY CEDEX - FRANCE

Telephone No.
01 55 71 71 57

Facsimile No.
01.55 71 71 91

Teleprinter No.
632 378 F

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

GARRAIT Michel
1448 route de Coutois
FR - 69390 MILLERY

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
FRANCE

State (that is, country) of residence:
FRANCE

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

GROS Georges
25 rue du Jubilé
FR - 92160 ANTONY

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
FRANCE

State (that is, country) of residence:
FRANCE

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☒ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia | <input checked="" type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PL Poland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input checked="" type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatia | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hungary | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN India | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Iceland | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☒ AE UNITED ARAB EMIRATES
- ☒ ZA SOUTH AFRICA
- ☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 10 JULY 1998	98/08,874	FRANCE		
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA /

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

10 JULY 1998

FA 560455

FRANCE

Box No. VIII CHECK LIST: LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request : 4
description (excluding sequence listing part) : 11
claims : 3
abstract : 1
drawings : 1
sequence listing part of description : _____

Total number of sheets : 20

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. ☒ fee calculation sheet
2. ☒ separate signed power of attorney
3. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:
4. ☐ statement explaining lack of signature
5. ☒ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
6. ☐ translation of international application into (language):
7. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
8. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
9. ☒ other (specify): SEARCH REPORT

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application: FRENCH

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

(signature)

LE PENNEC Magali

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

For International Bureau use only

PCT
RECEIVING OFFICE REQUEST FORM
ST-98/020 (4) pages
REQUETE
FRENCH

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum) ST 98020

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

PROCEDE DE SEPARATION DE L'ACIDE HYDROXYMETHYLTHIOBUTYRIQUE

Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A.
42 Avenue Aristide Briand
FR - 92160 ANTONY

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone
01 46 74 70 00

n° de télécopieur
01 40 96 96 96

n° de téléimprimeur
392 930 F

Nationalité (nom de l'Etat) : **FRANCE**

Domicile (nom de l'Etat) : **FRANCE**

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☒ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

CARENCOTTE Frédéric
14 rue Luois Aragon
FR - 69330 MEYZIEU

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : **FRANCE**

Domicile (nom de l'Etat) : **FRANCE**

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

LE PENNEC Magali
RHONE-POULENC RORER S.A.
Direction Brevets
20 Avenue Raymond Aron
FR - 92165 ANTONY CEDEX - FRANCE

n° de téléphone
01 55 71 71 57

n° de télécopieur
01 55 71 71 91

n° de téléimprimeur
632 378 F

☐ Adresse pour la correspondance: cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Suite du cadre n° III AUTRES DEPOSANTS OU (AUTRES) INVENTEURS

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

GARRAIT Michel
1448 route de Coutois
FR - 69390 MILLERY

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés

☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique

☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement

☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

GROS Georges
25 rue du Jubilé
FR - 92160 ANTONY

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés

☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique

☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement

☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés

☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique

☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement

☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés

☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique

☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement

☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.

Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

Brevet régional

- ☒ AP Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ EA Brevet eurasién : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasién et du PCT
- ☒ EP Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ OA Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

- | | |
|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Arménie | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie |
| <input type="checkbox"/> AT Autriche | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan | <input type="checkbox"/> MD République de Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Bélarus | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège |
| <input type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie |
| <input type="checkbox"/> DE Allemagne | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie |
| <input type="checkbox"/> DK Danemark | <input type="checkbox"/> SD Soudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie | <input type="checkbox"/> SE Suède |
| <input type="checkbox"/> ES Espagne | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour |
| <input type="checkbox"/> FI Finlande | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie |
| <input type="checkbox"/> GB Royaume-Uni | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenade | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie | <input type="checkbox"/> TJ Tadjikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkménistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambie | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie | <input type="checkbox"/> UG Ouganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël | <input checked="" type="checkbox"/> US États-Unis d'Amérique |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Inde | <input type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KG Kirghizistan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Libéria | |

Cases réservées pour la désignation (aux fins d'un brevet national) d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

- ☒ AE EMIRATS ARABES
- ☒ ZA AFRIQUE DU SUD
- ☐

Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITE
☐ D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.

Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 10 JUILLET 1998	98 08874	FRANCE		
(2)				
(3)				

☐ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) :

* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii)). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :

ISA /

Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :

Date (jour/mois/année)

Numéro

Pays (ou office régional)

10 JUILLET 1998

FA 560455

FRANCE

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DEPOT

La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :

requête : 4
description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 11
revendications : 3
abrégé : 1
dessins : 1
partie de la description réservée au listage des séquences : _____

Nombre total de feuilles : 20

Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale :

- ☒ feuille de calcul des taxes
- ☒ pouvoir distinct signé
- ☐ copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant :
- ☐ explication de l'absence d'une signature
- ☒ document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) :
- ☐ traduction de la demande internationale en (langue) :
- ☐ indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés
- ☐ listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur
- ☒ autres éléments (préciser) : RAPPORT DE RECHERCHE

Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :

Langue de dépôt de la demande internationale : FRANCAIS

Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE

A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.


LE PENNEC Magali

Réservé à l'office récepteur

1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :

3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :

4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :

5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /

6. ☐ Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

2. Dessins :

☐ reçus :

☐ non reçus :

Réservé au Bureau international

Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/FR 99/01636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C323/52 C07C319/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 143 100 A (MONSANTO CO) 29 May 1985 (1985-05-29) page 14, lines 5-17; example 1 ---	1-4, 11
A	WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 July 1997 (1997-07-03) page 17, line 26 - page 19, line 10; page 27, line 28 - page 30, line 30; claims ---	1-4, 11, 13, 14, 16
A	US 3 175 000 A (J.W. GIELKENS ET AL) 23 March 1965 (1965-03-23) cited in the application the whole document ---	1-3
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date, or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 1999

Date of mailing of the international search report

16/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 330 527 A (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECHNICO INDUSTRIAL) 30 August 1989 (1989-08-30) cited in the application page 3, line 61 - page 4, line 5; page 4, lines 57-63; examples -----	1, 11, 13, 14
A	DE 27 27 409 A (BATELLE-INSTITUT EV) 4 January 1979 (1979-01-04) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01636

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 143100	A	29-05-1985	AT 28747 T	15-08-1987
			CA 1269995 A	05-06-1990
			JP 1795587 C	28-10-1993
			JP 4030948 B	25-05-1992
			JP 60166661 A	29-08-1985
WO 9723452	A	03-07-1997	DE 19548538 A	26-06-1997
			AU 1190697 A	17-07-1997
			EP 0874811 A	04-11-1998
US 3175000	A	23-03-1965	NONE	
EP 330527	A	30-08-1989	AT 80871 T	15-10-1992
			CA 1308419 A	06-10-1992
			DK 78889 A	22-08-1989
			ES 2045478 T	16-01-1994
			GR 3005881 T	07-06-1993
			HK 17793 A	12-03-1993
			IE 63393 B	19-04-1995
			PT 89776 A,B	04-10-1989
			US 4912257 A	27-03-1990
DE 2727409	A	04-01-1979	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande internationale No
PCT/FR 99/01636

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C323/52 C07C319/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 143 100 A (MONSANTO CO) 29 mai 1985 (1985-05-29) page 14, lignes 5-17; exemple 1 ----	1-4, 11
A	WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 juillet 1997 (1997-07-03) page 17, ligne 26 - page 19, ligne 10; page 27, ligne 28 - page 30, ligne 30; revendications ----	1-4, 11, 13, 14, 16
A	US 3 175 000 A (J.W. GIELKENS ET AL) 23 mars 1965 (1965-03-23) cité dans la demande le document en entier ----- -/--	1-3

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Amsterdam, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande internationale No
PCT/FR 99/01636

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

A	EP 0 330 527 A (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECHNICO INDUSTRIAL) 30 août 1989 (1989-08-30) cité dans la demande page 3, ligne 61 - page 4, ligne 5; page 4, lignes 57-63; exemples ---	1, 11, 13, 14
A	DE 27 27 409 A (BATELLE-INSTITUT EV) 4 janvier 1979 (1979-01-04) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relat. aux membres de familles de brevets

C Inde Internationale No
PCT/FR 99/01636

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 143100	A	29-05-1985	AT 28747 T	15-08-1987
			CA 1269995 A	05-06-1990
			JP 1795587 C	28-10-1993
			JP 4030948 B	25-05-1992
			JP 60166661 A	29-08-1985
WO 9723452	A	03-07-1997	DE 19548538 A	26-06-1997
			AU 1190697 A	17-07-1997
			EP 0874811 A	04-11-1998
US 3175000	A	23-03-1965	AUCUN	
EP 330527	A	30-08-1989	AT 80871 T	15-10-1992
			CA 1308419 A	06-10-1992
			DK 78889 A	22-08-1989
			ES 2045478 T	16-01-1994
			GR 3005881 T	07-06-1993
			HK 17793 A	12-03-1993
			IE 63393 B	19-04-1995
			PT 89776 A, B	04-10-1989
			US 4912257 A	27-03-1990
DE 2727409	A	04-01-1979	AUCUN	

TRAITE D' COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.
Dépt. Propriété Industrielle
14-20, rue Pierre Baizet
Boîte postale 9163
F-69263 Lyon Cedex 09
FRANCE

JUN 11 2001

PCT/FR99/01636

RECEIVED

Date d'expédition (jour/mois/année) 19 février 2001 (19.02.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020	
Demande internationale no PCT/FR99/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 juillet 1999 (07.07.99)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☐ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A.
42, avenue Aristide Briand
F-92160 Antony
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☒ le nom ☐ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

AVENTIS ANIMAL NUTRITION S.A.
42, avenue Aristide Briand
F-92160 Antony
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

Le nom du mandataire a également changé comme indiqué dans la case destinataire ci-dessus.

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur ☐ aux offices désignés concernés
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale ☒ aux offices élus concernés
☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international ☐ autre destinataire:
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Diana Nissen

no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 15 février 2000 (15.02.00)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020
Demande internationale no PCT/FR99/01636	Date de priorité (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 juillet 1999 (07.07.99)	
Déposant CARENCOTTE, Frédéric etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

25 janvier 2000 (25.01.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Kiwa Mpay

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

[stamp]

To:

Groupeement de mandataires n 153 -
RHONE POULENC AGRO
Department Propriete Industrielle
BP 9163
F-69263 Lyon Cedex 09
FRANCE

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing (day/month/year)

23.11.2000

Applicant's or agent's file reference
ST 98020

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/FR99/01636

International filing date (day/month/year)
07/07/1999

Priority date (day/month/year)
10/07/1998

Applicant
RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. et,al

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized officer:

Roche, S
Tel. +49 89 2399-8031



PATENT COOPERATION TREATY



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or Agent's file reference ST 98020	FOR FURTHER ACTION		See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/FR99/01636	International filing date (day/month/year) 07/07/1999	Priority date (day/month/year) 10/07/1998	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C323/52			
Applicant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. et,al			

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 7 sheets including this title page.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Instruction 607 of Administrative Instructions of the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement according to Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 25/01/2000	Date of completion of this report 23.11.2000
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer: Bedel, C Telephone No. +49 89 2399 2506 

I. **Basis of the report**

1. This report has been drawn up on the basis of the following elements *(the replacement sheets received by the receiving office in response to an invitation according to Article 14 are considered in the present report as "originally filed" and are not annexed to the report as they contain no amendments (Rules 70.16 and 70.17).)*:

Description, pages:

1-11 as originally filed

Claims, No.:

1-16 as originally filed

Drawings, sheets:

1/1 as originally filed

2. As regards the **language**, all the documents indicated above were available to the administration or were received by it in the language in which the international application was filed, except where otherwise mentioned regarding this point.

These documents were available to the administration or were received by it in the following language: which is:

- ☐ the language of a translation received for the purposes of the international search (pursuant to Rule 23.1(b)).
- ☐ the publication language of the international application (pursuant to Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation received for the purposes of the international preliminary examination (pursuant to Rule 55.2 or 55.3).

3. As regards the **nucleotide or amino acid sequences** disclosed in the international application (where appropriate), the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application, in written form.
- ☐ filed with the international application, in computer-readable form.
- ☐ subsequently received by the administration, in written form.
- ☐ subsequently received by the administration, in computer-readable form.
- ☐ The declaration, according to which the sequence listing written and subsequently supplied does not go beyond the disclosure made in the application as filed, was supplied.
- ☐ The declaration, according to which the information recorded in computer-readable form is identical to that of the Present written sequence listing, was supplied.

INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FR99/01636

4. The amendments results in the deletion:

☐ of the description, pages:

☐ of the claims, No.s:

☐ of the drawings, sheets:

5. ☐ The present report has been written disregarding (some of) the amendments, which were considered as going beyond the description of the invention, as filed, as is indicated below (Rule 70.2(c)):

(All replacement sheets comprising amendments of this nature should be indicated in point 1 and attached to this report).

6. Further observations, if any:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty	Yes:	Claims	1-16
	No:	Claims	
Inventive Step	Yes:	Claims	1-5, 11-16
	No:	Claims	6-10
Industrial Applicability	Yes:	Claims	1-16
	No:	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

VIII. Certain observations in the international application

The following observations on the clarity of the claims, descriptions, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Reference is made to the following documents:

- D1: EP-A-0 143 100 (MONSANTO CO) 29 May 1985 (1985-05-29)
D2: WO 97 23452A (DEGUSSA AG) 3 July 1997 (1997-07-03)
D3: US-A-3 175 000 (J.W. GIELKENS ET AL) 23 March 1965 (1965-03-23) cited in the application
D4: EP-A-0 330 527 (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL) 30 August 1989 (1989-08-30) cited in the application

As regards point V

1. Claims 6-10

- 1.1 The process defined in Claims 6-10 relates to a process for the precipitation of the salts contained in the organic solution obtained after neutralization with aqueous ammonia and decantation, characterized in that the precipitation is carried out with a quantity of organic solvent which is not very miscible in water and which is sufficient to extract practically all the HMTBA present. Document D2 discloses a process for the purification of HMTBA after decantation of the hydrolysate and lipid-lipid extraction of the HMTBA by virtue of the addition of a solvent which is not very miscible in water such as methyl tert-butyl ether or methyl isobutyl ketone (see Example 2, p. 38, solvent/hydrolysate weight ratio = 0.6). This process is different from the process as claimed in Claim 6 only in the step of neutralization prior to the decantation which is present in the process of the present invention and absent in the D2 process. The results obtained are equivalent.
- 1.2 The technical problem which the present invention proposes to solve may be considered as the obtaining of an alternative process to the process of D2, of precipitating the salts from an organic phase (as defined in Claim 6). The solution being the neutralization of the hydrolysate before decantation.
- 1.3 Persons skilled in the art of course know that the neutralization of the hydrolysate is only carried out in the case where sulphuric acid is used in excess and is not therefore an essential component in the purification of HMTBA.
This neutralization is moreover carried out in the D1 process in which the hydrolysate is, after neutralization, directly brought into contact with an

organic solvent of the same type as in the D2 process and in the present process, so as to extract the HMTBA therefrom. This document proves that the prior neutralization of the hydrolysate is in any case not damaging to the extraction of the HMTBA. This technique is one of the possibilities which persons skilled in the art would have selected with the aim of obtaining an alternative process without this choice involving an inventive step.

- 1.4 Accordingly, the subject matter of **Claim 6** cannot be considered to involve an inventive step (Art. 33(3) PCT). The same applies for the subject matter of **Claims 7-10**, the latter not providing any novel element compared to D2.

2. Claims 1-5, 11-13

2.1 The present application relates to a process for the exhaustive extraction of 2-hydroxy-4-methylthiobutyric acid (HMTBA) from the aqueous solution obtained after neutralization with aqueous ammonia of the sulphuric hydrolysate of 2-hydroxy-4-methylthiobutyronitrile (HMTBN) and decantation, characterized in that this solution is exhaustively extracted with a quantity of organic solvent which is not very miscible in water and which is sufficient to extract practically all the HMTBA present.

2.2 The process according to Claim 1 is not disclosed in the prior art. When there is separation of the crude hydrolysate into 2 phases, the aqueous phase is either abandoned or treated differently:

In D2, the closest state of the art, it undergoes recrystallization at cold temperature in order to recover the NH_4SO_4 crystals, whereas in D4 it is concentrated by evaporation and the NH_4SO_4 precipitate is filtered and/or centrifuged.

The subject matter of Claims 1-5 therefore appears to be novel (Article 33(2) PCT). Claim 11 and the dependent Claims 12-16, combining the process of Claim 1 with a process for the precipitation of the salts from the organic phase, therefore also appear to be novel.

The technical problem with respect to D2 is therefore to obtain an alternative process for the treatment of the aqueous phase after decantation of the hydrolysate and recovery of the NH_4SO_4 crystals of high purity. This problem

was solved by treating the aqueous phase with a solvent not very soluble in water and exhaustively extracting the residual HMTBA from the aqueous phase.

The use of organic solvent to exhaustively extract the aqueous phase in order to recover NH_4SO_4 crystals of high purity is neither disclosed nor suggested in the state of the art. This treatment makes it possible to recover NH_4SO_4 crystals free of these organic pollutants and their value can therefore be immediately enhanced (see application page 5, 2e §).

The subject matter of Claims 1, 11 and the dependent claims as well as of Claims 14-16 using the said crystals obtained by the process of the invention ought to be in agreement with the requirements of Article 33(3) PCT.

As regards point VII

Deficiencies in the international application

1. The applicant is informed that the present authority considers that the use of the expressions "such as", "preferably" or "as" has no limiting effect on the scope of the claims.
2. It is moreover noted that in Claims 14-16, the NH_4SO_4 crystals are defined with respect to their process of production, which is not permitted by the EPC directives and case law.

As regards point VIII

Observations relating to the international application

1. There is an inconsistency between the text of Claims 1 and 6 (neutralization with NH_3) and that of the description (neutralization with NH_4OH , p.3, l.5). This inconsistency introduces ambiguity as to the exact scope of the claim, contrary to the requirements of Article 6 PCT.
2. The expression "of low molecular weight" used in Claims 3 and 8 is too vague and does not make it possible to define precisely the field of protection of the said claims, contrary to Article 6 PCT.
3. In Claim 5, it is not specified if the ratio is a weight or molar ratio, which makes the said claim vague (Article 6 PCT).

-
4. Claim 10 is likewise particularly vague because the quantity of solvent is defined therein relative to the aqueous phase whereas in the description (p.4, 3rd paragraph), it is a quantity of solvent relative to the organic phase (Article 6 PCT).

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FRENCH

PCT/IPEA/416 (1) sheet
PCT/IPEA/409 (7) sheets

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

REÇU D.P.I.

NOV 2000

PCT

Destinataire:

Groupement de mandataires n 153 -
RHONE POULENC AGRO
Department Propriete Industrielle
BP 9163
F-69263 Lyon Cedex 09
FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 23.11.2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
ST 98020

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR99/01636

Date du dépôt international (jour/mois/année)
07/07/1999

Date de priorité (jour/mois/année)
10/07/1998

Déposant

RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. et,al

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.

2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.

3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international



Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Roche, S

Tél. +49 89 2399-8031




TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/07/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 10/07/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C323/52		
Déposant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. et,al		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input checked="" type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 25/01/2000	Date d'achèvement du présent rapport 23.11.2000	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Bedel, C N° de téléphone +49 89 2399 2506	



RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01636

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).) :

Description, pages:

1-11 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/1 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 55.3).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen (selon la règle 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01636

☐ de la description, pages :

☐ des revendications, n°s :

☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-16 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-5,11-16 Non : Revendications 6-10
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-16 Non : Revendications

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1: EP-A-0 143 100 (MONSANTO CO) 29 mai 1985 (1985-05-29)
D2: WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 juillet 1997 (1997-07-03)
D3: US-A-3 175 000 (J.W. GIELKENS ET AL) 23 mars 1965 (1965-03-23) cité dans la demande
D4: EP-A-0 330 527 (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL) 30 août 1989 (1989-08-30) cité dans la demande

Concernant le point V

1. Revendications 6-10

- 1.1 Le procédé défini dans les revendications 6-10 concerne un procédé de relargage des sels contenus dans la solution organique obtenue après neutralisation avec l'ammoniaque et décantation caractérisé en ce que l'on relargue avec une quantité de solvant organique peu miscible à l'eau suffisante pour extraire la quasi totalité de l'HMTBA présent.
Le document D2 divulgue un procédé de purification de HMTBA après décantation de l'hydrolysate et extraction liquide-liquide de l'HMTBA grâce à l'addition d'un solvant peu miscible à l'eau comme le méthyle tertiobutyle éther ou le méthyle isobutyle cétone (voir exemple 2, p.38, rapport pondéral solvant/hydrolysate = 0,6). Ce procédé ne diffère du procédé tel que revendiqué dans la revendication 6 que par l'étape de neutralisation préalable à la décantation qui est présente dans le procédé de la présente invention et absent dans le procédé D2. Les résultats obtenus sont équivalents.
- 1.2 Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme l'obtention d'un procédé alternatif au procédé de D2, de relargage des sels d'une phase organique (comme défini dans la revendication 6). La solution étant la neutralisation de l'hydrolysate avant la décantation.
- 1.3 L'homme du métier sait cependant bien que la neutralisation de l'hydrolysate n'est effectuée que dans le cas où l'acide sulfurique est utilisé en excès et n'est donc pas un élément essentiel de la purification de l'HMTBA.
Cette neutralisation est effectuée par ailleurs dans le procédé D1 dans lequel

l'hydrolysate est, après neutralisation, directement mis en contact avec un solvant organique du même type que dans le procédé D2 et dans le présent procédé, afin d'en extraire l'HMTBA. Ce document prouve que la neutralisation préalable de l'hydrolysate n'est en tout cas pas néfaste à l'extraction de l'HMTBA. Cette technique est une des possibilités que l'homme du métier aurait sélectionnée dans le but d'obtenir un procédé alternatif sans que ce choix n'implique d'activité inventive.

- 1.4 C'est pourquoi l'objet de la **revendication 6** ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive (Art. 33(3) PCT). Il en est de même pour l'objet des **revendications 7-10**, celles-ci n'apportant aucun élément nouveau par rapport à D2.

2. Revendications 1-5, 11-13

- 2.1 La présente demande concerne un procédé d'épuisement de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) de la solution aqueuse obtenue après neutralisation avec l'ammoniaque de l'hydrolysate sulfurique du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) et décantation, caractérisé en ce que l'on épuise cette solution avec une quantité de solvant organique peu miscible à l'eau suffisante pour épuiser la quasi totalité de l'HMTBA présent.

- 2.2 Le procédé selon la revendication 1 n'est pas divulgué dans l'art antérieur. Quand il y a séparation en 2 phases de l'hydrolysate brut, la phase aqueuse est ou bien délaissée ou traitée différemment :
Dans D2, état de la technique le plus proche, elle subit une recristallisation à froid pour récupérer les cristaux de NH_4SO_4 , tandis que dans D4, elle est concentrée par évaporation et le précipité de NH_4SO_4 est filtré et/ou centrifugé.
L'objet des revendications 1-5 semble donc nouveau (Article 33(2) PCT). La revendication 11 et des revendications dépendantes 12-16, combinant le procédé de la revendication 1 à un procédé de relargage des sels de la phase organique semble donc nouveau aussi.

Le problème technique par rapport à D2 est donc d'obtenir un procédé alternatif de traitement de la phase aqueuse après décantation de l'hydrolysate et

récupération des cristaux de NH_4SO_4 de haute pureté. Ce problème a été résolu par le traitement de la phase aqueuse par un solvant peu soluble dans l'eau et épuisement de la phase aqueuse de son HMTBA résiduel.

L'utilisation de solvant organique pour épuiser la phase aqueuse afin de récupérer des cristaux de NH_4SO_4 de haute pureté n'est ni divulguée ni suggérée dans l'état de la technique. Ce traitement permet de récupérer des cristaux de NH_4SO_4 débarrassés de ces polluants organiques et sont de ce fait immédiatement valorisables (voir demande page 5, 2e §).

L'objet des revendications 1, 11 et dépendantes ainsi que des revendications 14-16 utilisant les dits cristaux obtenus par le procédé de l'invention devrait être en accord avec les exigences de l'Article 33(3) PCT.

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

1. Il est signalé à la demanderesse que la présente autorité considère que l'emploi d'expression comme "telle que", "de préférence" ou "comme" n'a aucun effet limitatif sur la portée des revendications.
2. Il est d'autre part noté que dans les revendications 14-16, les cristaux de NH_4SO_4 sont définis par rapport à leur procédé d'obtention, ce qui n'est pas toléré par la les directives et la jurisprudence de la CBE.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. Il existe une discordance entre le texte des revendications 1 et 6 (neutralisation par NH_3) et celui de la description (neutralisation par NH_4OH , p.3, l.5). Cette discordance introduit une ambiguïté quant à la portée exacte de la revendication contrairement aux exigences de l'Article 6 PCT.
2. L'expression "de bas poids moléculaire" utilisée dans les revendications 3 et 8 est trop vague et ne permet pas de définir avec précision le domaine de protection des dites revendications, contrairement à l'Article 6 PCT.
3. Dans la revendication 5, il n'est pas précisé si le rapport est un rapport pondéral ou molaire, ce qui rend la dite revendication obscure (Article 6 PCT).

4. La revendication 10 est de même particulièrement obscure car la quantité de solvant y est définie par rapport à la phase aqueuse alors que dans la description (p.4, 3e paragraphe), c'est une quantité de solvant par rapport à la phase organique (article 6 PCT).

PATENT COOPERATION TREATY

PCTINFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LE PENNEC, Magali
Rhône-Poulenc Rorer S.A.
Direction Brevets
20, avenue Raymond Aron
F-92165 Antony Cedex
FRANCE

[stamp]

Date of mailing (day/month/year) 15 February 2000 (15.02.00)		IMPORTANT INFORMATION	
Applicant's or agent's file reference ST 98020			
International application No. PCT/FR99/01636	International filing date (day/month/year) 07 July 1999 (07.07.99)	Priority date (day/month/year) 10 July 1998 (10.07.98)	
Applicant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. etc.			

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

AP: GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,UG,ZW
 EP: AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
 National: AU,BG,BR,CA,CN,CZ,IL,JP,KP,KR,MN,NO,NZ,PL,RO,RU,SK,US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

EA: AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM
 OA: BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG
 National: AE,AL,BA,BB,CU,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IN,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MG,MK,MX,SG,SI,SL,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fees and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39.1) a), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36.3) b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed until 31 months from the priority date for all States designated for the purposes of obtaining a European patent including, where applicable, ES which cannot be elected since it is not bound by Chapter II.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>Kiwa Mpay kHP</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

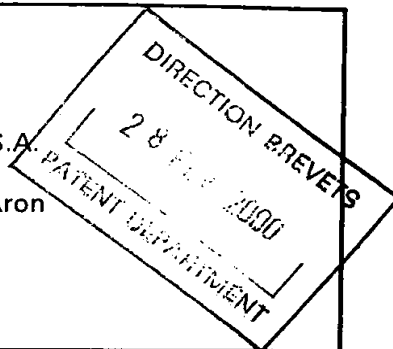
FRENCH

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

LE PENNEC, Magali
Rhône-Poulenc Rorer S.A.
Direction Brevets
20, avenue Raymond Aron
F-92165 Antony Cedex
FRANCE



INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année) 15 février 2000 (15.02.00)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020		INFORMATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR99/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 juillet 1999 (07.07.99)	
Date de priorité (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)		
Déposant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. etc		

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AL, BA, BB, CU, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IN, IS, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MX, SG, SI, SL, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Kiwa Mpay <i>KAP</i>
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LE PENNEC, Magali
Rhone-Poulenc Rorer S.A.
Direction Brevets
20, avenue Raymond Aron
F-92165 Antony Cedex
FRANCE

Date of mailing (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)	
Applicant's or agent's file reference ST 98020	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/FR99/01636	International filing date (day/month/year) 07 July 1999 (07.07.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 July 1998 (10.07.98)
Applicant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. etc	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 July 1998 (10.07.98)	98/08,874	FR	28 July 1999 (28.07.99)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Yolaine CUSSAC
(signature)

Telephone No. (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FRENCH
PCT

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

LE PENNEC, Magali
Rhone-Poulenc Rorer S.A.
Direction Brevets
20, avenue Raymond Aron
F-92165 Antony Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 06 août 1999 (06.08.99)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020	
Demande internationale no PCT/FR99/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 juillet 1999 (07.07.99)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)
Déposant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
10 juil 1998 (10.07.98)	98/08874	FR	28 juil 1999 (28.07.99)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Yolaine CUSSAC no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1.c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LE PENNEC, Magali
Rhône-Poulenc Rorer S.A.
Direction Brevets
20, avenue Raymond Aron
F-92165 Antony Cedex
FRANCE

[stamp]

[stamp]

Date of mailing (day/month/year) 20 January 2000 (20.01.00)		
Applicant's or agent's file reference ST 98020		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/FR99/01636	International filing date (day/month/year) 07 July 1999 (07.07.99)	Priority date (day/month/year) 10 July 1998 (10.07.98)
Applicant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. etc.		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, each designated Office will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived their requirement whereby this communication must take place by that date:
AE,AL,AP,BA,BB,BG,BR,CA,CU,CZ,EA,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IN,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MG,MK,MN,MX,NO,NZ,OA,PL,RO,RU,SG,
SI,SK,SL,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA

Communication will take place only when requested by these Offices. Moreover, the applicant is not required to furnish a copy of the international application to the Offices in question (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on

20 January 2000 (20.01.00) under No. WO 00/02853

REMINDER REGARDING CHAPTER 11 (Article 31.2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39.1)

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FRENCH

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

LE PENNEC, Magali
Rhône-Poulenc Rorer S.A.
Direction Brevets
20, avenue Raymond Aron
F-92165 Antony Cedex
FRANCE

REÇU D.P.I.

- 7 FEV. 2000

DIRECTION BREVETS

28 JAN. 2000

PATENT DEPARTMENT

Date d'expédition (jour/mois/année) 20 janvier 2000 (20.01.00)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020		
Demande internationale no PCT/FR99/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 juillet 1999 (07.07.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)
Déposant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. etc		

AVIS IMPORTANT

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
AE,AL,AP,BA,BB,BG,BR,CA,CU,CZ,EA,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IN,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MG,MK,MN,
MX,NO,NZ,OA,PL,RO,RU,SG,SI,SK,SL,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 20 janvier 2000 (20.01.00) sous le numéro WO 00/02853

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07C 323/52, 319/28		(11) Numéro de publication internationale: WO 00/02853
A1		(43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01636</p> <p>(22) Date de dépôt international: 7 juillet 1999 (07.07.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/08874 10 juillet 1998 (10.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. [FR/FR]; 42, avenue Aristide Briand, F-92160 Antony (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CARENCOTTE, Frédéric [FR/FR]; 14, rue Louis Aragon, F-69330 Meyzieu (FR). GARRAIT, Michel [FR/FR]; 1448, route de Coutois, F-69390 Millery (FR). GROS, Georges [FR/FR]; 25, rue du Jubilé, F-92160 Antony (FR).</p> <p>(74) Mandataire: LE PENNEC, Magali; Rhône-Poulenc Rorer S.A., Direction Brevets, 20, avenue Raymond Aron, F-92165 Antony Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><p>RECU D.P.I.</p><p>7 FEB 2000</p></div> <p style="text-align: center;">INTERNATIONAL APPLICATION -with- SEARCH REPORT</p>

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING HYDROXYMETHYLTHIOBUTYRIC ACID

(54) Titre: PROCEDE DE SEPARATION DE L'ACIDE HYDROXYMETHYLTHIOBUTYRIQUE

(57) Abstract

The invention concerns an improved method for separating hydroxymethylthiobutyric acid by neutralising hydroxymethylthiobutyronitrile sulphuric hydrolysate, decanting and treating each phase with an organic solvent.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un procédé amélioré de séparation de l'acide hydroxyméthylthiobutyrique par neutralisation de l'hydrolysate sulfurique de l'hydroxyméthylthiobutyronitrile, décantation et traitement de chaque phase par un solvant organique.

Express Mail mailing label
number EE617838735
Date of Deposit
- January 08, 2001 -
I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Address" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to: BOX
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231
- Barbara J. Miller -
(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)
Barbara J. Miller
(Signature of person mailing paper or fee)

ST-98/020

(5500*59)

534 Rec'd PCT/FR99 08 JAN 2000

PROCEDE DE SEPARATION DE L'ACIDE
HYDROXYMETHYLTHIOBUTYRIQUE

La présente invention concerne un procédé amélioré de préparation de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) sous forme de solution aqueuse, et plus spécifiquement un procédé de séparation améliorée à partir d'un mélange d'hydrolysate acide du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN). L'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique, analogue de la L-méthionine, est utilisé en nutrition animale.

Cummins décrit dans le brevet US 3,773,927 un procédé dans lequel le HMTBA est produit par hydrolyse du HMTBN par l'acide chlorhydrique dans des conditions telles que la suspension produite contienne du chlorure d'ammonium solide qui est éliminé par centrifugation. Le filtrat est ensuite distillé sous vide pour éliminer l'eau. Ce brevet US 3,773,927 décrit un procédé de préparation d'un produit liquide aqueux à forte concentration en acide HMTBA (85 à 90% en masse). Ce type de produit obtenu par un tel procédé possède une forte odeur et une couleur sombre, et contient des oligomères d'ester. Ces caractéristiques sont probablement dues aux conditions de haute température appliquées à un produit à faible teneur en eau lors de la dernière étape de déshydratation. Les autres inconvénients de ce procédé sont une forte consommation énergétique lors de cette même étape et des difficultés et pertes de rendement lors de la centrifugation ou de la filtration.

Le brevet US 2,745,745 décrit la séparation du HMTBA par extraction avec une phase organique non miscible à l'eau comme le diéthyl éther. Le brevet anglais No. 915,193 décrit un procédé de préparation de sels de calcium du HMTBA où ce-dernier est extrait par un éther, tel que l'isopropyl éther ou le butyl éther, ayant un point d'ébullition supérieur à celui de l'éthyl éther. De l'eau est ajoutée pour former une émulsion, à laquelle on

ajoute du carbonate de calcium ou de l'hydroxyde de calcium pour précipiter le sel de calcium du HMTBA. Ce brevet ne concerne pas la préparation de produits liquides contenant essentiellement le HMTBA.

Gielkens mentionne dans le brevet US 3,175,000 que l'extraction directe du HMTBA de l'hydrolysate donne de mauvais rendements. Dans ce brevet, l'extraction n'est utilisée que comme moyen de récupération secondaire.

Le brevet US 4,524,077 décrit l'extraction liquide-liquide du HMTBA par un solvant organique non-miscible à l'eau, de préférence la méthylisobutyl cétone, puis la récupération du HMTBA à partir de l'extrait obtenu contenant au minimum 5% d'eau en poids, sur la base de la masse de HMTBA récupérée. Le produit ainsi préparé a une couleur plus claire, moins d'odeur, une plus faible viscosité et une meilleure stabilité thermique que les produits préparés par les procédés classiques décrits précédemment.

Le brevet EP 0 330 527 décrit un procédé de séparation de l'HMTBA consistant à former deux phases par addition à la solution d'hydrolyse d'ammoniaque, chacune des phases, la première organique contenant l'HMTBA et la seconde aqueuse contenant le sel d'ammonium sont ensuite soumises à une opération d'évaporation de façon à éliminer l'eau. La phase organique concentrée, filtrée, est ensuite diluée de façon à adapter sa concentration à celle de la solution commerciale. Le sulfate d'ammonium obtenu à partir de la phase aqueuse est pollué par des résidus soufrés, il présente souvent une mauvaise odeur qui rend sa commercialisation difficile ou qui demande des traitements accessoires pour le désodoriser. Le présent procédé exige une quantité d'énergie importante lors de l'évaporation de l'eau de chacune des phases obtenues après neutralisation et une étape de traitement accessoire du sulfate d'ammonium également coûteuse. La présente invention a permis de résoudre les problèmes ci-dessus évoqués.

Description de l'invention

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA), et plus spécifiquement un nouveau procédé de séparation du HMTBA. Ce procédé consiste dans une première étape à ajouter un agent de neutralisation, constitué d'hydroxyde d'ammonium, à la solution d'hydrolyse sulfurique du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile ce qui entraîne la séparation du milieu en deux phases. Ces deux phases sont constituées d'une phase organique qui est soumise à une étape de relargage des sels par addition d'un solvant organique et d'une phase aqueuse qui est épuisée en acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique résiduel par ajout d'un solvant organique.

Le système de relargage des sels de la phase organique est constitué par l'addition d'un solvant peu miscible à l'eau. Parmi ces solvants on peut citer tous les solvants permettant de solubiliser l'HMTBA, compatibles chimiquement avec le milieu et présentant peu d'affinité avec l'eau. Ils peuvent être choisis parmi les cétones, les aldéhydes, les éthers, les esters, les carbonates ou les alcools. Préférentiellement, il s'agit de cétones de bas poids moléculaire telle que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone (MIBK) ou d'éthers comme le méthyl tertibutyl éther ou le diisopropyl éther ou de carbonates comme le diéthylcarbonate. Plus préférentiellement, il s'agit de la méthyl éthyl cétone, de la méthylisobutyl cétone et du carbonate d'éthyle.

Le système d'épuisement de l'HMTBA à partir de la phase aqueuse est constitué par l'addition d'un solvant peu miscible à l'eau. Parmi ces solvants on peut citer tous les solvants permettant de solubiliser l'HMTBA, compatibles chimiquement avec le milieu et présentant peu d'affinité avec l'eau. Ils peuvent être choisis parmi les cétones, les aldéhydes, les éthers, les esters, les carbonates ou les alcools. Préférentiellement, il s'agit de cétones de bas poids moléculaire telle que la méthyléthylcétone, la

méthylisobutylcétone (MIBK) ou d'éthers comme le méthyl tertiobutyl éther ou le diisopropyl éther ou de carbonates comme le diéthylcarbonate. Plus préférentiellement, il s'agit de la méthyl éthyl cétone, de la méthylisobutyl cétone et du carbonate d'éthyle.

Chacune des étapes relargage des sels de la phase organique et épuisement de la phase aqueuse peuvent être réalisées indépendamment l'une de l'autre ou peuvent être réalisées conjointement lors de la mise en oeuvre du procédé d'isolement de l'HMTBA. On préfère mettre ces deux étapes en oeuvre conjointement et dans un procédé continu.

Dans le cas où l'on veut relarguer les sels de la solution organique d'HMTBA, la quantité de solvant organique qui est ajoutée au milieu organique constitué d'HMTBA est selon un rapport pondéral solvant/solution organique de HMTBA de préférence supérieur à 0.3 et encore plus préférentiellement compris entre 0.3 et 1. Il est évident que l'homme de l'art adaptera la quantité de solvant à utiliser à l'économie du procédé. La température à laquelle est opérée le relargage est compatible avec la nature du solvant utilisé et notamment située en dessous de son point d'ébullition.

Dans le cas où l'on veut épuiser l'HMTBA de la solution aqueuse, il est préférable, selon une meilleure manière de mettre en oeuvre l'invention, d'utiliser une quantité de solvant organique par rapport à la solution aqueuse contenant les sels inorganiques, notamment le sulfate d'ammonium, établi selon une quantité pondérale supérieure à 0.05 et de préférence comprise entre 0.1 et 0.5. La température à laquelle est opérée l'épuisement est compatible avec la nature du solvant utilisé et notamment située en dessous de son point d'ébullition.

L'étape suivante consiste à évaporer le ou les solvant(s) organique(s) utilisé(s) qui peuvent être similaires dans les deux étapes ou différents. Cette opération demande moins d'énergie que l'opération d'élimination de l'eau opérée dans l'art antérieur.

Après évaporation du ou des solvants qui sont éventuellement recyclés pour une nouvelle opération, on obtient une phase organique contenant peu d'eau et contenant une quantité très réduite de sels ce qui élimine la phase de filtration pratiquée auparavant. La mise au titre commercial de 88% en poids est ensuite réalisée par addition de l'eau nécessaire.

Après séparation biphasique entre le solvant organique d'épuisement et la phase aqueuse contenant les sels, on obtient une solution de sels et majoritairement de sulfate d'ammonium qui est cristallisée et ne contient pratiquement plus de polluants organiques. Les cristaux sont de meilleure qualité et présentent pratiquement plus d'odeurs. Selon un premier moyen de valorisation de ces sels, ces cristaux sont utilisés notamment comme engrais ou sont destinés à un usage industriel.

Selon un second moyen de valorisation de ces sels, la solution aqueuse de sels est traitée par électrodialyse afin de régénérer d'une part de l'ammoniac qui est recyclé éventuellement à l'étape de neutralisation et d'autre part de l'acide sulfurique qui après concentration est recyclé à l'étape d'hydrolyse de l'HMTBN.

Selon un troisième moyen de valorisation des sels, la solution de sels, essentiellement constituées de sulfate d'ammonium est traitée par voie thermique dans une unité par exemple de régénération sulfurique de manière à récupérer de l'acide sulfurique concentré recyclable directement à l'hydrolyse de l'HMTBN.

Une mise en œuvre industrielle du procédé combiné est réalisée de la façon suivante (cf. figure 1)

Le flux neutralisé (flux 1) est décanté.

La phase organique issue de la décantation subit une opération de relavage des sels par un traitement avec une phase essentiellement composée de solvant organique (flux 6). Ce traitement consiste en un contact liquide-liquide. Il est réalisé dans un mélangeur décanteur classique

ou dans tout autre contacteur liquide-liquide choisi parmi les appareils suivants : une batterie de mélangeurs-décanteurs, une colonne garnie, une colonne à plateaux perforés, une colonne à disques rotatifs, un extracteur centrifuge, une colonne pulsée ou tout autre contacteur liquide-liquide.

L'extract et le raffinat sont séparés (flux 4 et flux 12). Le raffinat est recyclé à l'étape d'épuisement en HMTBA de la phase aqueuse issue de la décantation. L'extract (flux 4) subit un traitement visant à éliminer le solvant. L'élimination est réalisée notamment par évaporation, distillation ou entraînement à la vapeur. Cette opération d'élimination est conduite pour obtenir un HMTBA en pied (flux 8) très appauvri en solvant résiduel et suffisamment concentré avant une mise au titre éventuelle. Le flux de tête (flux 5) provenant de cette élimination de solvant est recyclé

- en partie à l'étape de relargage sur la phase organique issue de la décantation (flux 6)
- en partie à l'étape d'épuisement sur la phase aqueuse issue de la décantation (flux 7)

La phase aqueuse décantée (flux 10) subit un traitement d'épuisement de l'HMTBA par contact avec une phase essentiellement composée de solvant organique (flux 7). Ce traitement est également réalisé dans un contacteur liquide-liquide, qui peut être une batterie de mélangeurs-décanteurs, une colonne garnie, une colonne à plateaux perforés, une colonne à disques rotatifs, un extracteur centrifuge, une colonne pulsée ou tout autre contacteur liquide - liquide.

L'extract et le raffinat sont séparés (flux 11 et flux 13). L'extract (flux 11) est recyclé à l'étape de relargage sur la phase organique issue de la décantation alors que le raffinat (flux 13) subit un traitement visant à éliminer le solvant. Ce traitement est notamment une distillation, une évaporation ou un stripping. Il est de préférence réalisé lors d'une cristallisation du sulfate d'ammonium par évaporation.

La présente invention sera plus complètement décrite à l'aide des exemples suivants qui ne doivent pas être considérés comme limitatifs de l'invention.

1- Exemples d'extraction liquide-liquide réalisée sur la phase aqueuse après décantation du flux d'hydrolyse neutralisé

L'objectif de cette opération est d'extraire l'HMTBA résiduel présent dans la phase aqueuse après décantation avant cristallisation du sulfate d'ammonium.

La composition de la phase aqueuse à extraire est la suivante :

[HMTBA]	=	3.7%P/P
[EAU]	=	40.9%P/P
[sels]	=	55.4%P/P

Exemple d'épuisement de cette phase aqueuse par la MIBK :

505.9 grammes de ce flux de phase aqueuse ont été mis en contact dans un réacteur agité de 1 litre avec 56.2 grammes de MIBK sous une température de 75°C. Le ratio solvant d'extraction/solution à séparer était de 11.1%P/P. Après décantation des deux phases à 75°C, les deux phases ont été prélevées et analysées :

La phase supérieure dans laquelle l'HMTBA est en partie extrait représentait 67.9 grammes et était chargée à 20.5%P/P en HMTBA. Dans cette phase supérieure, la teneur en sels était inférieure à la limite de détection de l'outil analytique (potentiométrie)

Ainsi, 74.3% de l'HMTBA engagés ont pu être extrait par de la MIBK en un seul étage avec un rapport solvant organique engagé/solution à extraire de 11.1%

La phase inférieure était quant à elle chargée à 0.97%P/P en HMTBA.

Le coefficient de partage exprimé comme suit $[HMTBA]_{\text{phase supérieure}}/[HMTBA]_{\text{phase inférieure}}=21.1$.

2 - Exemple d'épuisement de la phase aqueuse par le carbonate d'éthyle :

505.9 grammes de phase aqueuse ont été mis en contact dans un réacteur agité de 1 litre avec 56.2 grammes de carbonate d'éthyle sous une température de 75°C. Le ratio solvant d'extraction/solution à séparer était de 11.1%P/P. Après décantation des deux phases à 75°C, les deux phases ont été prélevées et analysées :

La phase supérieure dans laquelle l'HMTBA est en partie extrait représentait 67.3 grammes et était chargée à 14.2%P/P en HMTBA. Dans cette phase supérieure, la teneur en sels était inférieure à la limite de détection de l'outil analytique (potentiométrie)

Ainsi, 50.3% de l'HMTBA engagés ont pu être extraits par du carbonate d'éthyle en un seul étage avec un rapport solvant organique engagé/solution à extraire de 11.1%

La phase inférieure était quant à elle chargée à 1.53%P/P en HMTBA.

Le coefficient de partage exprimé comme suit $[HMTBA]_{\text{phase supérieure}}/[HMTBA]_{\text{phase inférieure}}=9.3$.

3 - Exemple d'épuisement de la phase aqueuse par la Méthyl Ethyl Cétone

505.9 grammes de phase aqueuse ont été mis en contact dans un réacteur agité de 1 litre avec 56.2 grammes de MEC sous une température de 75°C. Le ratio solvant d'extraction/solution à séparer était de 11.1%P/P. Après décantation des deux phases à 75°C, les deux phases ont été prélevées et analysées :

La phase supérieure dans laquelle l'HMTBA est en partie extrait représentait 65.3 grammes et était chargée à 23.7%P/P en HMTBA. Dans cette phase supérieure, la teneur en sels était inférieure à la limite de détection de l'outil analytique (potentiométrie)

Ainsi, 82.9% de l'HMTBA engagés ont pu être extraits par de la MEC en un seul étage avec un rapport solvant organique engagé/solution à extraire de 11.1%

La phase inférieure était quant à elle chargée à 0.6%P/P en HMTBA.

Le coefficient de partage exprimé comme suit $\frac{[\text{HMTBA}]_{\text{phase supérieure}}}{[\text{HMTBA}]_{\text{phase inférieure}}}=39.5$.

4 – Exemples de relargage liquide-liquide réalisé sur la phase organique après décantation du flux d'hydrolyse neutralisé

L'objectif de cette opération est d'épurer la phase organique en sels ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NH_4HSO_4) par déplacement de ces sels dans une phase aqueuse qui se forme par ajout d'un solvant présentant peu d'affinités avec l'eau.

La composition de la phase organique issue de la décantation du flux d'hydrolyse neutralisé est la suivante :

[HMTBA]	=	66.6%P/P
[EAU]	=	22.4%P/P
[sels]	=	11%P/P

Exemple d'extraction des sels par ajout de MIBK

379 grammes de ce flux de phase organique ont été mis en contact dans un réacteur agité de 1 litre avec 137.3 grammes de MIBK sous une température de 75°C. Le ratio solvant d'extraction/solution à séparer était de 36.2%P/P. Après décantation à 75°C, les deux phases formées ont été prélevées et analysées :

La phase supérieure dans laquelle l'HMTBA a été extrait représentait 445.7g et était chargée à 1% en sels. Ainsi, avec le rapport solvant organique engagé/solution à traiter utilisé, 89% des sels présents dans le milieu avant extraction ont pu être déplacés vers la phase aqueuse créée par l'ajout de MIBK.

La phase inférieure dans laquelle les sels sont en partie déplacés représentait 70.2 grammes et était chargée à 2%P/P en HMTBA. Ainsi, dans ces conditions de déplacement, 99.4% de l'HMTBA engagés ont pu être extraits par de la MIBK en un étage avec un rapport solvant organique engagé/solution à traiter de 36.2%.

La phase inférieure était quant à elle chargée à 53%P/P en sels.

Le coefficient de partage exprimé comme suit $[\text{sels}]_{\text{phase inférieure}}/[\text{sels}]_{\text{phase supérieure}}=53$.

5— Exemple d'extraction des sels par ajout de carbonate d'éthyle

379 grammes du flux de phase organique ont été mis en contact dans un réacteur agité de 1 litre avec 137.3 grammes de carbonate d'éthyle sous une température de 75°C. Le ratio solvant d'extraction/solution à séparer était de 36.2%P/P. Après décantation à 75°C, les deux phases formées ont été prélevées et analysées :

La phase supérieure dans laquelle l'HMTBA a été extrait représentait 455.5g et était chargée à 2.4%P/P en sels. Ainsi, avec le rapport solvant organique engagé/solution à traiter utilisée, 73.9% des sels présents dans le milieu avant extraction ont pu être déplacés vers la phase aqueuse créée par l'ajout de carbonate d'éthyle.

La phase inférieure dans laquelle les sels sont en partie déplacés représentait 60.8 grammes et était chargée à 2.5%P/P en HMTBA. Ainsi, dans ces conditions de déplacement, 99.4% de l'HMTBA engagés ont pu

être extraits par du carbonate d'éthyle en un étage avec un rapport solvant organique engagé/solution à traiter de 36.2%P/P.

La phase inférieure était quant à elle chargée à 50.6%P/P en sels.

Le coefficient de partage exprimé comme suit $[\text{sels}]_{\text{phase inférieure}}/[\text{sels}]_{\text{phase supérieure}}=21.1$.

6 – Exemple d'extraction des sels par ajout de MEC

379 grammes du flux de phase organique ont été mis en contact dans un réacteur agité de 1 litre avec 137.3 grammes de MEC sous une température de 75°C. Le ratio solvant d'extraction/solution à séparer était de 36.2%P/P. Après décantation à 75°C, les deux phases formées ont été prélevées et analysées :

La phase supérieure dans laquelle l'HMTBA a été extrait représentait 467g et était chargée à 2.1%P/P en sels. Ainsi, avec le rapport solvant organique engagé/solution à traiter considéré, 76.5% des sels présents dans le milieu avant extraction ont pu être déplacés vers la phase aqueuse créée par l'ajout de MEC.

La phase inférieure dans laquelle les sels sont en partie déplacés représentait 49.3 grammes et était chargée à 2%P/P en HMTBA. Ainsi, dans ces conditions de déplacement, 99.5% de l'HMTBA engagés ont pu être extraits par du carbonate d'éthyle en un étage avec un rapport solvant organique engagé/solution à traiter de 36.2%P/P.

La phase inférieure était quant à elle chargée à 64.8%P/P en sels.

Le coefficient de partage exprimé comme suit $[\text{sels}]_{\text{phase inférieure}}/[\text{sels}]_{\text{phase supérieure}}=30.9$.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé d'épuisement de l'HMTBA de la solution aqueuse obtenue après neutralisation de l'hydrolysate sulfurique de l'HMTBN avec l'ammoniaque et décantation caractérisé en ce que l'on épuise cette solution avec une quantité de solvant organique peu miscible à l'eau suffisante pour épuiser la quasi totalité de l'HMTBA présent.

- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi les cétones, les aldéhydes, les éthers, les esters, les carbonates ou les alcools.

- 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les cétones de bas poids moléculaire telle que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, les éthers comme le méthyl tertibutyl éther ou le diisopropyl éther ou les carbonates comme le diéthylcarbonate.

- 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la méthyl éthyl cétone, la méthylisobutyl cétone et le carbonate d'éthyle.

- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la quantité de solvant utilisé par rapport à la solution aqueuse obtenue après hydrolyse sulfurique et neutralisation est supérieure à 0.05 et de préférence comprise entre 0.1 et 0.5.

- 6 - Procédé de relargage des sels contenus dans la solution organique obtenue après neutralisation avec l'ammoniaque et décantation de l'hydrolysate sulfurique de l'HMTBN caractérisé en ce que l'on relargue les sels de cette solution avec une quantité de solvant organique peu miscible à l'eau suffisante pour extraire la quasi totalité de l'HMTBA présent.

- 7 - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi les cétones, les aldéhydes, les éthers, les esters, les carbonates ou les alcools.

- 8 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les cétones de bas poids moléculaire telle que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, les éthers comme le méthyl tertibutyl éther ou le diisopropyl éther ou les carbonates comme le diéthylcarbonate.

- 9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la méthyl éthyl cétone, la méthylisobutyl cétone et le carbonate d'éthyle.

- 10 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que la quantité pondérale de solvant utilisée par rapport à la solution aqueuse obtenue après hydrolyse sulfurique et neutralisation est supérieure à 0.3 et de préférence comprise entre 0.3 et 1.

- 11 - Procédé selon les revendications 1 et 6 d'épuisement de la phase organique et de relargage des sels de la phase aqueuse obtenues après neutralisation avec l'ammoniaque et décantation de l'hydrolysat sulfurique de l'HMTBN caractérisé en ce qu'on opère une opération d'épuisement et de relargage de chacune des phases avec une quantité suffisante d'un solvant organique peu miscible à l'eau.

- 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'on opère de façon concomitante et selon un procédé continu l'opération d'épuisement et de relargage de chacune des phases avec pour chaque phase une quantité suffisante d'un solvant organique peu miscible à l'eau.

- 13 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que après l'opération d'épuisement et de relargage le solvant utilisé est évaporé et

recyclé pour une nouvelle opération, la phase organique est mise au titre commercial par addition d'eau, la phase aqueuse épuisée est cristallisée.

- 14 - Utilisation des cristaux récupérés à partir de la phase aqueuse selon la revendication 13 comme engrais ou pour un usage industriel.

- 15 - Procédé de traitement des cristaux récupérés à partir de la phase aqueuse selon la revendication 13 par électrodialyse pour régénérer d'une part de l'ammoniac qui est recyclé à l'étape de neutralisation et d'autre part de l'acide sulfurique qui après concentration est recyclé à l'étape d'hydrolyse de l'HMTBN.

- 16 - Procédé de traitement des cristaux récupérés à partir de la phase aqueuse selon la revendication 13 par voie thermique dans une unité de régénération sulfurique pour récupérer une solution d'acide sulfurique qui est recyclé à l'étape d'hydrolyse de l'HMTBN.

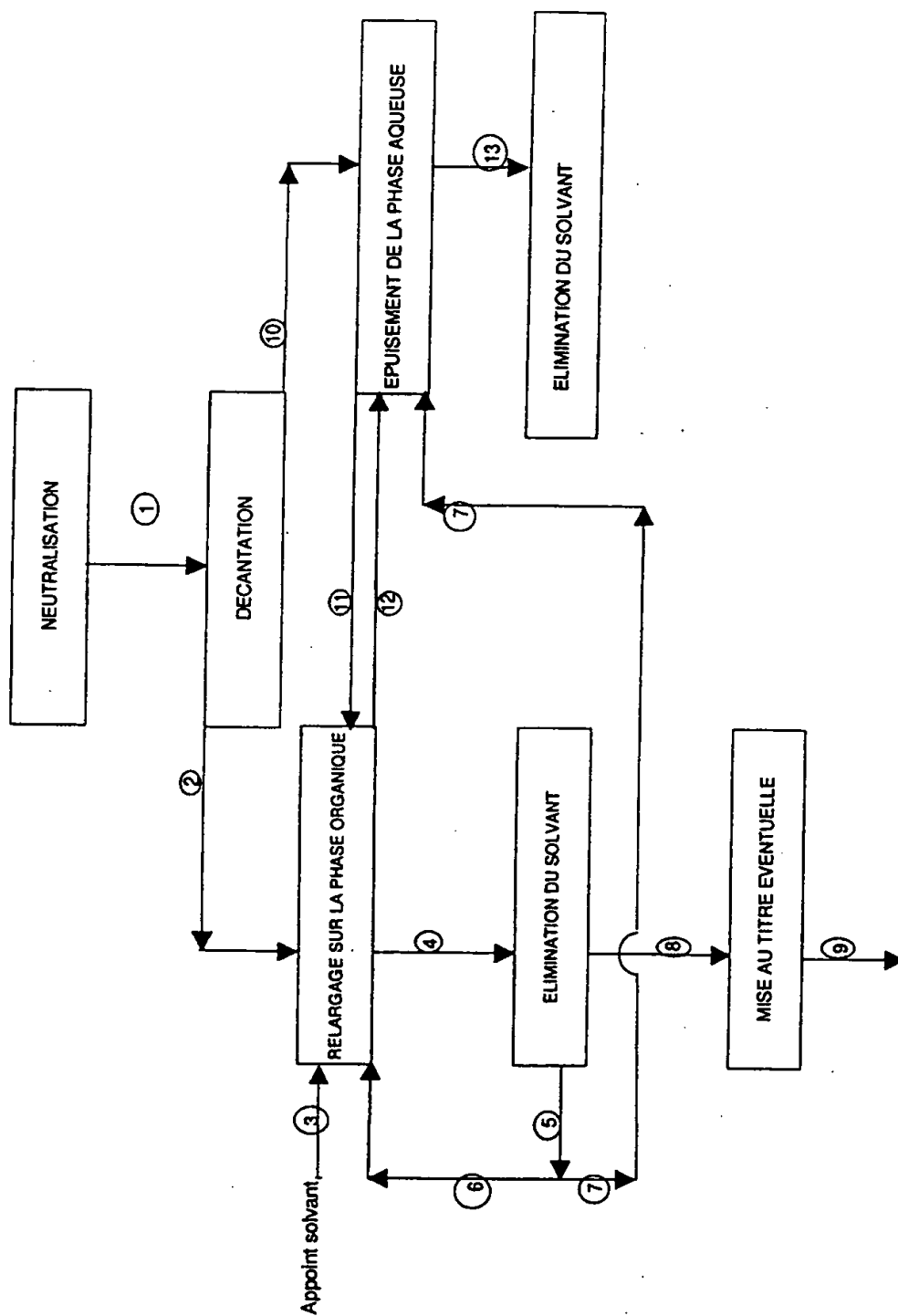


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C323/52 C07C319/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 143 100 A (MONSANTO CO) 29 May 1985 (1985-05-29) page 14, lines 5-17; example 1 ---	1-4, 11
A	WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 July 1997 (1997-07-03) page 17, line 26 - page 19, line 10; page 27, line 28 - page 30, line 30; claims ---	1-4, 11, 13, 14, 16
A	US 3 175 000 A (J.W. GIELKENS ET AL) 23 March 1965 (1965-03-23) cited in the application the whole document --- -/--	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 1999

Date of mailing of the international search report

16/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 330 527 A (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECHNICO INDUSTRIAL) 30 August 1989 (1989-08-30) cited in the application page 3, line 61 - page 4, line 5; page 4, lines 57-63; examples -----	1,11,13, 14
A	DE 27 27 409 A (BATELLE-INSTITUT EV) 4 January 1979 (1979-01-04) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01636

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 143100	A	29-05-1985	AT 28747 T	15-08-1987
			CA 1269995 A	05-06-1990
			JP 1795587 C	28-10-1993
			JP 4030948 B	25-05-1992
			JP 60166661 A	29-08-1985
WO 9723452	A	03-07-1997	DE 19548538 A	26-06-1997
			AU 1190697 A	17-07-1997
			EP 0874811 A	04-11-1998
US 3175000	A	23-03-1965	NONE	
EP 330527	A	30-08-1989	AT 80871 T	15-10-1992
			CA 1308419 A	06-10-1992
			DK 78889 A	22-08-1989
			ES 2045478 T	16-01-1994
			GR 3005881 T	07-06-1993
			HK 17793 A	12-03-1993
			IE 63393 B	19-04-1995
			PT 89776 A,B	04-10-1989
			US 4912257 A	27-03-1990
DE 2727409	A	04-01-1979	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No

PCT/FR 99/01636

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C323/52 C07C319/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 143 100 A (MONSANTO CO) 29 mai 1985 (1985-05-29) page 14, lignes 5-17; exemple 1 ---	1-4, 11
A	WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 juillet 1997 (1997-07-03) page 17, ligne 26 - page 19, ligne 10; page 27, ligne 28 - page 30, ligne 30; revendications ---	1-4, 11, 13, 14, 16
A	US 3 175 000 A (J.W. GIELKENS ET AL) 23 mars 1965 (1965-03-23) cité dans la demande le document en entier ---	1-3
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Amsterdam, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande internationale No

PCT/FR 99/01636

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 330 527 A (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL) 30 août 1989 (1989-08-30) cité dans la demande page 3, ligne 61 - page 4, ligne 5; page 4, lignes 57-63; exemples -----	1, 11, 13, 14
A	DE 27 27 409 A (BATELLE-INSTITUT EV) 4 janvier 1979 (1979-01-04) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relat. aux membres de familles de brevets

Inde internationale No

PCT/FR 99/01636

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 143100	A	29-05-1985	AT 28747 T CA 1269995 A JP 1795587 C JP 4030948 B JP 60166661 A	15-08-1987 05-06-1990 28-10-1993 25-05-1992 29-08-1985
WO 9723452	A	03-07-1997	DE 19548538 A AU 1190697 A EP 0874811 A	26-06-1997 17-07-1997 04-11-1998
US 3175000	A	23-03-1965	AUCUN	
EP 330527	A	30-08-1989	AT 80871 T CA 1308419 A DK 78889 A ES 2045478 T GR 3005881 T HK 17793 A IE 63393 B PT 89776 A,B US 4912257 A	15-10-1992 06-10-1992 22-08-1989 16-01-1994 07-06-1993 12-03-1993 19-04-1995 04-10-1989 27-03-1990
DE 2727409	A	04-01-1979	AUCUN	

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 27 NOV 2000

WIPO

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/07/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 10/07/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C323/52		
Déposant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. et, al		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 25/01/2000	Date d'achèvement du présent rapport 23.11.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Bedel, C N° de téléphone +49 89 2399 2506 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01636

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17.)*) :

Description, pages:

1-11 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/1 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01636

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-16 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-5,11-16 Non : Revendications 6-10
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-16 Non : Revendications

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1: EP-A-0 143 100 (MONSANTO CO) 29 mai 1985 (1985-05-29)
D2: WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 juillet 1997 (1997-07-03)
D3: US-A-3 175 000 (J.W. GIELKENS ET AL) 23 mars 1965 (1965-03-23) cité dans la demande
D4: EP-A-0 330 527 (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL) 30 août 1989 (1989-08-30) cité dans la demande

Concernant le point V

1. Revendications 6-10

- 1.1 Le procédé définit dans les revendications 6-10 concerne un procédé de relargage des sels contenus dans la solution organique obtenue après neutralisation avec l'ammoniaque et décantation caractérisé en ce que l'on relargue avec une quantité de solvant organique peu miscible à l'eau suffisante pour extraire la quasi totalité de l'HMTBA présent.
- Le document D2 divulgue un procédé de purification de HMTBA après décantation de l'hydrolysate et extraction liquide-liquide de l'HMTBA grâce à l'addition d'un solvant peu miscible à l'eau comme le méthyle tertiobutyle éther ou le méthyle isobutyle cétone (voir exemple 2, p.38, rapport pondéral solvant/hydrolysate = 0,6). Ce procédé ne diffère du procédé tel que revendiqué dans la revendication 6 que par l'étape de neutralisation préalable à la décantation qui est présente dans le procédé de la présente invention et absent dans le procédé D2. Les résultats obtenus sont équivalents.
- 1.2 Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme l'obtention d'un procédé alternatif au procédé de D2, de relargage des sels d'une phase organique (comme défini dans la revendication 6). La solution étant la neutralisation de l'hydrolysate avant la décantation.
- 1.3 L'homme du métier sait cependant bien que la neutralisation de l'hydrolysate n'est effectuée que dans le cas où l'acide sulfurique est utilisé en excès et n'est donc pas un élément essentiel de la purification de l'HMTBA.
- Cette neutralisation est effectuée par ailleurs dans le procédé D1 dans lequel

l'hydrolysate est, après neutralisation, directement mis en contact avec un solvant organique du même type que dans le procédé D2 et dans le présent procédé, afin d'en extraire l'HMTBA. Ce document prouve que la neutralisation préalable de l'hydrolysate n'est en tout cas pas néfaste à l'extraction de l'HMTBA. Cette technique est une des possibilités que l'homme du métier aurait sélectionnée dans le but d'obtenir un procédé alternatif sans que ce choix n'implique d'activité inventive.

- 1.4 C'est pourquoi l'objet de la **revendication 6** ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive (Art. 33(3) PCT). Il en est de même pour l'objet des **revendications 7-10**, celles-ci n'apportant aucun élément nouveau par rapport à D2.

2. Revendications 1-5, 11-13

- 2.1 La présente demande concerne un procédé d'épuisement de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) de la solution aqueuse obtenue après neutralisation avec l'ammoniaque de l'hydrolysate sulfurique du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) et décantation, caractérisé en ce que l'on épuise cette solution avec une quantité de solvant organique peu miscible à l'eau suffisante pour épuiser la quasi totalité de l'HMTBA présent.

- 2.2 Le procédé selon la revendication 1 n'est pas divulgué dans l'art antérieur. Quand il y a séparation en 2 phases de l'hydrolysate brut, la phase aqueuse est ou bien délaissée ou traitée différemment :

Dans D2, état de la technique le plus proche, elle subit une recristallisation à froid pour récupérer les cristaux de NH_4SO_4 , tandis que dans D4, elle est concentrée par évaporation et le précipité de NH_4SO_4 est filtré et/ou centrifugé.

L'objet des revendications 1-5 semble donc nouveau (Article 33(2) PCT). La revendication 11 et des revendications dépendantes 12-16, combinant le procédé de la revendication 1 à un procédé de relargage des sels de la phase organique semble donc nouveau aussi.

Le problème technique par rapport à D2 est donc d'obtenir un procédé alternatif de traitement de la phase aqueuse après décantation de l'hydrolysate et

récupération des cristaux de NH_4SO_4 de haute pureté. Ce problème a été résolu par le traitement de la phase aqueuse par un solvant peu soluble dans l'eau et épuisement de la phase aqueuse de son HMTBA résiduel.

L'utilisation de solvant organique pour épuiser la phase aqueuse afin de récupérer des cristaux de NH_4SO_4 de haute pureté n'est ni divulguée ni suggérée dans l'état de la technique. Ce traitement permet de récupérer des cristaux de NH_4SO_4 débarrassés de ces polluants organiques et sont de ce fait immédiatement valorisables (voir demande page 5, 2e §).

L'objet des revendications 1, 11 et dépendantes ainsi que des revendications 14-16 utilisant les dits cristaux obtenus par le procédé de l'invention devrait être en accord avec les exigences de l'Article 33(3) PCT.

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

1. Il est signalé à la demanderesse que la présente autorité considère que l'emploi d'expression comme "telle que", "de préférence" ou "comme" n'a aucun effet limitatif sur la portée des revendications.
2. Il est d'autre part noté que dans les revendications 14-16, les cristaux de NH_4SO_4 sont définis par rapport à leur procédé d'obtention, ce qui n'est pas toléré par la les directives et la jurisprudence de la CBE.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. Il existe une discordance entre le texte des revendications 1 et 6 (neutralisation par NH_3) et celui de la description (neutralisation par NH_4OH , p.3, l.5). Cette discordance introduit une ambiguïté quant à la portée exacte de la revendication contrairement aux exigences de l'Article 6 PCT.
2. L'expression "de bas poids moléculaire" utilisée dans les revendications 3 et 8 est trop vague et ne permet pas de définir avec précision le domaine de protection des dites revendications, contrairement à l'Article 6 PCT.
3. Dans la revendication 5, il n'est pas précisé si le rapport est un rapport pondéral ou molaire, ce qui rend la dite revendication obscure (Article 6 PCT).

4. La revendication 10 est de même particulièrement obscure car la quantité de solvant y est définie par rapport à la phase aqueuse alors que dans la description (p.4, 3e paragraphe), c'est une quantité de solvant par rapport à la phase organique (article 6 PCT).

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire ST 98020	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/07/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 10/07/1998
Déposant RHONE-POULENC ANIMAL NUTRITION S.A. et, al		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

/FR 99/01636

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C323/52 C07C319/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 143 100 A (MONSANTO CO) 29 mai 1985 (1985-05-29) page 14, lignes 5-17; exemple 1 ---	1-4, 11
A	WO 97 23452 A (DEGUSSA AG) 3 juillet 1997 (1997-07-03) page 17, ligne 26 - page 19, ligne 10; page 27, ligne 28 - page 30, ligne 30; revendications ---	1-4, 11, 13, 14, 16
A	US 3 175 000 A (J.W. GIELKENS ET AL) 23 mars 1965 (1965-03-23) cité dans la demande le document en entier --- -/--	1-3

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Amsterdam, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

demande internationale No PCT/FR 99/01636
--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 330 527 A (SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL) 30 août 1989 (1989-08-30) cité dans la demande page 3, ligne 61 - page 4, ligne 5; page 4, lignes 57-63; exemples ---	1, 11, 13, 14
A	DE 27 27 409 A (BATELLE-INSTITUT EV) 4 janvier 1979 (1979-01-04) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/FR 99/01636

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 143100	A	29-05-1985	AT 28747 T CA 1269995 A JP 1795587 C JP 4030948 B JP 60166661 A	15-08-1987 05-06-1990 28-10-1993 25-05-1992 29-08-1985
WO 9723452	A	03-07-1997	DE 19548538 A AU 1190697 A EP 0874811 A	26-06-1997 17-07-1997 04-11-1998
US 3175000	A	23-03-1965	NONE	
EP 330527	A	30-08-1989	AT 80871 T CA 1308419 A DK 78889 A ES 2045478 T GR 3005881 T HK 17793 A IE 63393 B PT 89776 A,B US 4912257 A	15-10-1992 06-10-1992 22-08-1989 16-01-1994 07-06-1993 12-03-1993 19-04-1995 04-10-1989 27-03-1990
DE 2727409	A	04-01-1979	NONE	

This listing of claims will replace all prior versions, and listings, of claims in the application:

Listing of Claims:

Claims 1-5, 10 and 13-35 (canceled)

Claim 36 (Currently Amended) The method of claim ~~35~~ 54, wherein the first organic solvent ~~for releasing the salts from the organic phase~~ and the second organic solvent ~~for exhaustively extracting the HMTBA from the aqueous phase~~ are identical.

Claim 37 (Currently Amended) The method of claim ~~35~~ 54, wherein the first organic solvent ~~for releasing the salts from the organic phase~~ and the second organic solvent ~~for exhaustively extracting the HMTBA from the aqueous phase~~ are different.

Claim 38 (Currently Amended) The method of claim ~~34~~ 54, wherein said first organic solvent is selected from the group consisting of ketones, aldehydes, ethers, esters, carbonates and alcohols, provided they dissolve the HMTBA.

Claim 39 (Currently Amended) The method of claim 38, wherein said first organic solvent is selected from the group consisting of ketones of low molecular weight, ethers and carbonates.

Claim 40 (Currently Amended) The method of claim 39, wherein the first organic solvent is selected from the group consisting of methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl tert-butyl ether, diisopropyl ether and diethyl carbonate.

Claim 41 (Currently Amended) The method of claim 34 54, wherein the amount of the first organic solvent used with respect to the organic phase is greater than 0.3 (w/w).

Claim 42 (Currently Amended) The method of claim 41, wherein the amount of the first organic solvent used with respect to the organic phase is between 0.3 and 1 (w/w).

Claim 43 (Currently Amended) The method of claim 35 54, wherein the second organic solvent ~~used to extract the HMTBA from the aqueous phase~~ is selected from the group consisting of ketones, aldehydes, ethers, esters, carbonates and alcohols, provided they dissolve the HMTBA.

Claim 44 (Currently Amended) The method of claim 43, wherein the second organic solvent ~~used to extract the HMTBA from the aqueous phase~~ is selected from the group consisting of ketones of low molecular weight, ethers and carbonates.

Claim 45 (Currently Amended) The method of claim 44, wherein the second organic solvent ~~used to extract the HMTBA from the aqueous phase~~ is selected from the group consisting of methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl tert-butyl ether, diisopropyl ether and diethyl carbonate.

Claim 46 (Currently Amended) The method of claim 35 54, wherein the amount of the second organic solvent ~~used to extract the HMTBA from the aqueous phase~~ with respect to the aqueous phase is greater than 0.05 (w/w).

Claim 47 (Currently Amended) The method of claim 46, wherein the amount of the second organic solvent ~~used to extract the HMTBA from the aqueous phase~~ with respect to the aqueous phase is between 0.1 and 0.5 (w/w).

Claim 48 (Currently Amended) The method of claim ~~35~~ 54, wherein the exhaustive extraction of HMTBA and the release of the salts are carried out concomitantly and according to a continuous process.

Claim 49 (Currently Amended) The method of claim ~~35~~ 54, wherein after the ~~exhaustive extraction of HMTBA and the release of the salts from the aqueous phase,~~ salts have been released from the organic phase, at least a portion of the first organic solvent ~~that is used to extract the HMTBA from the aqueous phase is evaporated~~ separated from the HMTBA and recycled so that it becomes at least a portion of the second organic solvent ~~that is used for the exhaustive extraction of HMTBA and the release of the salts from the aqueous phase.~~

Claim 50 (Currently Amended) The method of claim ~~35~~ 54, wherein the salts ~~contained in the exhaustively extracted~~ obtained from the aqueous phase are crystallized.

Claim 51 (Previously Presented) The method of claim 50, wherein the resulting salt crystals are treated by electrodialysis in order to generate ammonia, which is recycled to become part of the aqueous ammonia, and sulfuric acid, which, after concentration, is recycled for use in obtaining the HMTBN acid hydrolysate mixture.

Claim 52 (Previously Presented) The method of claim 50, wherein the resulting salt crystals are thermally treated to recover a sulfuric acid solution which is recycled for use in obtaining the HMTBN acid hydrolysate mixture.

Claim 53 (Previously Presented) A method of using the salts recovered from the aqueous phase in the process of claim 50, comprising the step of applying the salts to soil or plants as fertilizer.

Claim 54 (Currently Amended) A method for separating 2-hydroxy-4-methylthiobutyric acid (HMTBA) from a 2-hydroxy-4-methylthiobutyronitrile (HMTBN) acid hydrolysate mixture comprising HMTBA and water, comprising the following steps:

neutralizing the mixture with aqueous ammonia wherein the amount of water added to the hydrolysate mixture is sufficient to cause the formation of a separate aqueous phase;

settling the neutralized mixture to obtain an organic phase and an aqueous phase;

separating ~~an~~ the organic phase, which comprises ~~comprising~~ HMTBA, water and salts, from ~~an~~ the aqueous phase, which comprises ~~comprising~~ HMTBA, water and salts;

releasing the salts from the organic phase with an amount of a first organic solvent which is not very miscible with water by contacting said organic phase with said first organic solvent;

exhaustively extracting the HMTBA from the aqueous phase with an amount of a second organic solvent which is not very miscible with water by contacting said aqueous phase with said second organic solvent ; and

evaporating said first and second organic solvents, wherein said first and second organic solvents are the same or different, further wherein most of the salts are precipitated from the aqueous phase after the aqueous phase has been separated from the organic phase.

Claim 55 (Currently Amended) A method for separating 2-hydroxy-4-methylthiobutyric acid (HMTBA) from a 2-hydroxy-4-methylthiobutyronitrile (HMTBN) acid hydrolysate mixture comprising HMTBA and water, comprising the following steps:

neutralizing the mixture with aqueous ammonia wherein the amount of water added to the hydrolysate mixture is sufficient to cause the formation of a separate aqueous phase;

settling the neutralized mixture to obtain an organic phase and an aqueous phase;

separating the neutralized mixture into two phases wherein the first phase is ~~an~~ the organic phase comprising HMTBA, water and salts and the second phase is ~~an~~ the aqueous phase comprising HMTBA, water and salts;

treating the first phase, separately from the second phase, with a first organic solvent to release the salts from the first phase, wherein said first organic solvent is not very miscible with water;

treating the second phase, separately from the first phase, with a second organic solvent to exhaustively extract the HMTBA from the second phase, wherein the second organic solvent is not very miscible with water; and

evaporating said first and second organic solvents, wherein said first and second organic solvents are the same or different, further wherein most of the salts are precipitated from the aqueous phase after the aqueous phase has been separated from the organic phase.

56. (Previously Presented) The method of claim 54, wherein the organic phase is contacted with the first organic solvent in a first container and the aqueous phase is contacted with the second organic solvent in a second container that is separate from said first container.

57. (Previously Presented) The method of claim 55, wherein said first organic solvent is selected from the group consisting of ketones, aldehydes, ethers, esters, carbonates and alcohols, provided they dissolve the HMTBA.

58. (Previously Presented) The method of claim 55, wherein said second organic solvent is selected from the group consisting of ketones, aldehydes, ethers, esters, carbonates and alcohols, provided they dissolve the HMTBA.